

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010200908 **Image available**

WPI Acc No: 1995-102162/199514

XRAM Acc No: C95-046925

XRPX Acc No: N95-080409

Organic electroluminescent element with excellent emission efficiency -
has cathode comprising electrode contg. electron injecting metal and
quinoxaline deriv.

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO LTD (IDEK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7026255	A	19950127	JP 93173402	A	19930713	199514 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93173402 A 19930713

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7026255	A	24	C09K-011/06	

Abstract (Basic): JP 7026255 A

An organic electroluminescent element has a cathode which is an electrode contg. electron injecting metal (A) selected from at least one of Ba, Ca, Ce, Er, Gd, Hf, La, Mg, Nd, Sc, Sm, Y, Yb, Zn, Ta, Eu, and In and quinoxaline cpd. (B) of formula (I), where Z = single bond, -O-, -S-, -CH=CH-, -CO-; X and Y = each H, 1-6C alkyl, opt. subst. 6-18C aryl, or opt. subst. 3-12C heterocyclic ring residue; n = 1-3. The substituents in the 6-18C aryl or 3-12C heterocyclic ring residue are nitro, cyano, hydroxy, carboxy, methylthio, ethylthio, 1-6C alkoxy, 1-6C alkoxy carbonyl, 1-8C dialkylamino, 2-12C dialkyleneoxy, 1-6C alkylenedioxy, or 1-6C alkyleneoxy gp. or halogen atom.

USE - In electronics and displays.

ADVANTAGE - Excellent emission efficiency, uniformity of emission, stability with time. Dwg.0/0

Title Terms: ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; ELEMENT; EMIT; EFFICIENCY; CATHODE; COMPRISE; ELECTRODE; CONTAIN; ELECTRON; INJECTION; METAL; QUINOXALINE; DERIVATIVE

Derwent Class: E13; L03; U11

International Patent Class (Main): C09K-011/06

International Patent Class (Additional): H05B-033/14

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04705655 **Image available**

ORGANIC EL ELEMENT

PUB. NO.: **07-026255** [JP 7026255 A]

PUBLISHED: January 27, 1995 (19950127)

INVENTOR(s): NAKAMURA HIROAKI

HIRONAKA YOSHIO

KUSUMOTO TADASHI

APPLICANT(s): IDEMITSU KOSAN CO LTD [330172] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 05-173402 [JP 93173402]

FILED: July 13, 1993 (19930713)

INTL CLASS: [6] C09K-011/06; H05B-033/14

JAPIO CLASS: 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain an organic EL element having high luminous efficiency, uniform luminous intensity and excellent long-term stability by using a mixed electrode containing an electron-injecting metal and a quinoxaline compound as the cathode.

CONSTITUTION: An organic EL element in which a mixed electrode containing an electron-injecting metal and a quinoxaline compound is used as the cathode is provided. In formula I, Z is O, SO(sub 2), S, CH=CH, CO, a group of formula II, a group of formula III or the like; X and Y are each H, a 1-6 C alkyl, an (un)substituted 3-12 C heterocyclic residue in which the substituent is selected from among nitro, amino, cyano, OH, carboxyl, methylthio, ethylthio, halogen, 1-6 C alkoxyl, 1-6 C alkoxycaronyl, 1-8 C dialkylamino, etc. ; and (n) is 1-3.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-26255

(43)公開日 平成7年(1995)1月27日

(51)Int.Cl.⁴

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

Z 9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 24 頁)

(21)出願番号 特願平5-173402

(22)出願日 平成5年(1993)7月13日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 中村 浩昭

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内

(72)発明者 弘中 義雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内

(72)発明者 楠本 正

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 静男 (外2名)

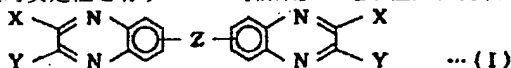
(54)【発明の名称】 有機EL素子

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 高発光効率、均一発光性、経時安定性を有す

る有機EL素子を提供する。

【構成】 電子注入性金属と、一般式 (I)

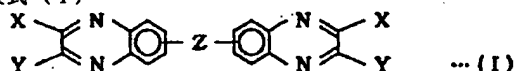


(Zは単結合、-O-, -SO₂-, -S-, -CH=CH-, -CO-, を示し、XとYはそれぞれ水素、C1~6のアルキル基、置換または無置換のC6~18のアリール基、あるいは置換または無置換のC3~12の複素環残基を示し、上記置換基はニトロ基、アミノ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、メチルチオ基、エチルチオ基、ハロゲン基、C1~6のアルコキシ基、C

1~6のアルコキシカルボニル基、C1~8のジアルキルアミノ基、C2~12のジアルキレンオキシ基、C1~6のアルキレンジオキシ基あるいはC1~6のアルキレンオキシ基である。nは1~3の整数を示す。)のキノキサリン化合物とを含有する混合電極を陰極として用いた有機EL素子。

【特許請求の範囲】

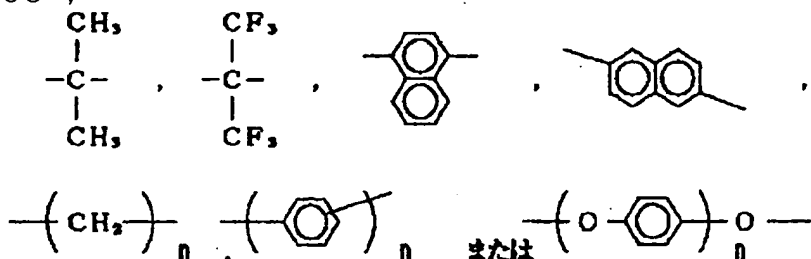
【請求項1】 電子注入性金属と、一般式 (I)



【化1】

(式中、Zは単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、

【化2】



を示し、XおよびYはそれぞれ水素、炭素数1~6のアルキル基、置換または無置換の炭素数6~18のアリール基、あるいは置換または無置換の炭素数3~12の複素環残基を示す。上記置換アリール基または置換複素環残基における置換基は、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、メチルチオ基、エチルチオ基、ハロゲン、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~6のアルコキシカルボニル基、炭素数1~8のジアルキルアミノ基、炭素数2~12のジアルキレンオキシ基、炭素数1~6のアルキレンジオキシ基あるいは炭素数1~6のアルキレンオキシ基である。また、nは1~3の整数を示す。) で表されるキノキサリン化合物と、を含有する混合電極を陰極として用いたことを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 電子注入性金属が、Ba, Ca, Ce, Er, Gd, Hf, La, Mg, Nd, Sc, Sm, Y, Yb, Zn, Ta, EuおよびInから選ばれた少なくとも1種である、請求項1に記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機EL素子に関し、詳しくは、高発光効率、均一発光性及び経時安定性を有する有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 有機EL素子は、有機発光体を一對の対向電極で挟んで構成されており、一方の電極からは電子が注入され、もう一方の電極からは正孔が注入される。この注入された電子と正孔が、発光層内で再結合するときに発光が生じる。

【0003】 このような有機EL素子には、発光体として、例えば単結晶物質が用いられてきたが、単結晶物質では製造費が高く、機械的強度の点からも問題が多かった。さらに、発光体の厚さを薄くすることが容易でなく、1mm程度の厚さの発光体では発光が微弱であり、また、100V以上の駆動電圧が必要であり、実用の域

には達していなかった。

【0004】 そこで、例えばアントラセンの1 μm 以下の膜を得ようとする試みが、蒸着法 (Thin Solid Films, 94, 171 (1982)) やラングミュアプロジェクト法 (LB法: Thin Solid Films, 99, 283 (1983)) により行われている。しかし、十分な性能を得るには、厳しく管理された成膜条件下で、数千オングストロームの薄膜を形成する必要があった。また、発光層は、高精度の薄膜として形成されるものの、電子や正孔の移動や再結合などによる機能分子の励起確率が低いため、効率のよい発光が得られず、特に消費電極や輝度の点で満足できるものではなかった。

【0005】 最近テトラフェニルブタジエンを発光材料に用いて100cd/m²の青色発光を得たことが報告されている (特開昭59-194393号公報)。さらに、正孔伝導性のジアミン化合物と発光材料としての蛍光性アルミニウムキレート錯体を積層することにより、輝度1000cd/m²以上の緑色発光有機薄膜EL素子を開発したことが報告されている (Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987))。また、レーザー色素として有名なジスチリルベンゼン系化合物は、青~青緑の領域で高い蛍光性を有し、これを発光材料として単層で80cd/m²程度のEL発光が得られたことが報告されている (欧州特許0319881号公報)。

【0006】 上記有機薄膜EL素子における陰極の材料としては、一般に仕事関数が小さいものが好ましいと言われている。米国特許3173050号、同3382394号等の明細書に記載されているように、アルカリ金属、例えばNa:K合金等からなる陰極が知られているが、これらの電極を用いた素子の量子効率はいいが (RC A Review VOL. 30, P. 322)、活性が高く不安定なため実用的でなかった。また、トンネル注入電極 (米国特許3710167号明細書) は、n型Siからなるウェハー上にSiO₂を2~4nmの厚さでカバーしたものを陰極とするものや、Al上にAl₂O₃を5nmの厚さで

カバーしたものを陰極とするもので、アントラセンを発光層として使用している。しかしこれらの陰極は、上述のアルカリ金属に比べて安定性はあるが、極薄の酸化膜を形成する必要があるが、再現性に難点があった。さらに、米国特許4539507号明細書は、陰極にInを使用し、ITO/1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン(正孔輸送層)/4, 4'-ビス(5, 7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン(電子輸送層)/Inの構成のEL素子が、印加電圧2.2V, 140mA/cm²の電流密度のときに、520nmのピークを持つ340cd/m²の発光が得られることが報告されている。このEL素子は、印加電圧の低減及び素子の高輝度化を果たしているが、陰極のInは電子注入性が弱く、改良の余地が残されている。

【0007】また、EP第0278757号公報には、アルカリ金属以外の複数の金属よりなり、少なくとも一方が仕事関数4eV以下の金属からなる陰極、例えばMgとAg、In、Sn、Sb、Te、Mnのいずれかを有機層上へ蒸着形成することにより得られた、均一、緻密かつ良好な面抵抗値を有する陰極が示されている。具体的にはMgとAgとを用い、ITO/1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン/オキシンのAl錯体/Mg:Agの構成で5V印加時に50cd/m²の緑色発光を得ている。このEL素子における陰極は、有機層への付着度、均一度、緻密度が高まり、安定性、面抵抗の低下、発光効率などの点で向上を果しているが、この陰極も、例えばMg:Ag(原子比10:1)における体積抵抗率は3.4~6×10⁻⁵Ω・cmであり、Mgバルク(多結晶)の体積抵抗率4.45×10⁻⁶Ω・cmに比べ8~13倍と大きい。これは、未だ薄膜の均一性、緻密性が不足しているためと考えられる。また、場合によっては有機層との密着が不良であり不均一な発光を呈する場合があった。第二金属にAg、In、Alなどを用いるので蒸着時に蒸着源

が800℃以上の高温となり、輻射熱により下地の有機層に損傷を与える場合が多い。さらにEP第0481542A2号公報では電子注入性の化合物とトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)、ベリレン誘導体あるいはCN基を有する化合物との混合電極を作製している。しかしながら、CN基を有する化合物と電子注入性の金属との混合電極は、有機物のアクセプター性が強すぎ有機EL素子の陰極として用いると電荷がトラップされて効率が低い。Alqやベリレン誘導体を用いた場合も充分な効率とはいえないし、また電極の安定性もない。

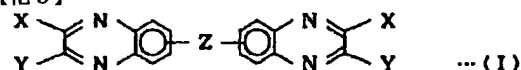
【0008】従って本発明の目的は、上記の従来の有機EL素子の欠点を解消し、陰極が、①有機発光層との付着性に優れている、②発光層への電子注入性に優れている、③均一緻密な薄膜からなり、酸化されにくい、④比較的低温度の蒸着により形成されるので、有機発光層の損傷を起しにくい、等の利点を有し、その結果、高発光効率、均一発光性、経時安定性などに優れた有機EL素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、電子注入性金属と特定のキノキサリン化合物とを含有する混合電極を陰極として用いることにより、上記目的を達成することを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

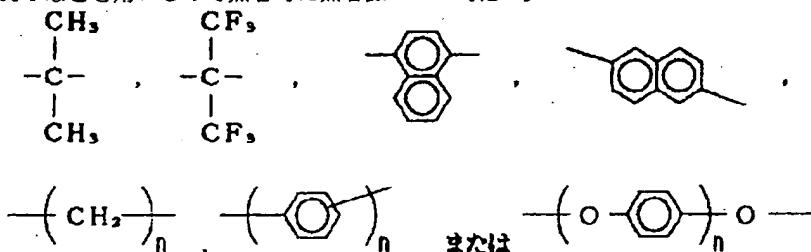
【0010】すなわち、本発明は、電子注入性金属と、一般式(I)

【化3】



(式中、Zは単結合、-O-, -SO₂-, -S-, -CH=CH-, -CO-,

【化4】



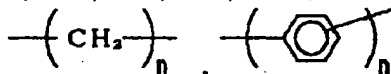
を示し、XおよびYはそれぞれ水素、炭素数1~6のアルキル基、置換または無置換の炭素数6~18のアリール基、あるいは置換または無置換の炭素数3~12の複素環残基を示す。上記置換アリール基または置換複素環残基における置換基は、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、メチルチオ基、エチルチオ基、ハロゲン、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数

1~6のアルコシカルボニル基、炭素数1~8のジアルキルアミノ基、炭素数2~12のジアルキレンオキシ基、炭素数1~6のアルキレンジオキシ基あるいは炭素数1~6のアルキレンオキシ基である。また、nは1~3の整数を示す。)で表されるキノキサリン化合物と、を含有する混合電極を陰極として用いたことを特徴とする有機EL素子を要旨とするものである。

【0011】以下本発明を詳説する。

【0012】本発明の有機EL素子は、上述のように電子注入性金属と一般式(1)で表されるキノキサリン化合物とを含有する混合電極を陰極として用いたものである。そこで陰極を構成する電子注入性金属および一般式(1)のキノキサリン化合物を順次説明する。

【0013】電子注入性金属は、有機EL素子における発光層や電子注入層(電子輸送層)などの電子輸送帯域に電子を注入するため、好ましくは4.1eV以下の仕事関数を有する金属及び電気伝導性化合物よりなるものである。このような電子注入性金属としては、「化学便覧」第3版、基礎編II、丸善、1984年II-439より列記するならば、Ba, Ca, Ce, Cs, Er, Gd, Hf, K, La, Mg, Na, Nd, Sc, Sm, Y, Yb, Li, Zn, Ta, Eu, In等が挙げ



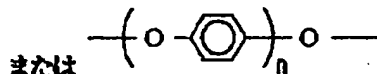
におけるnは1~3の整数である。また、一般式(1)のXおよびY中の炭素数1~6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。また、炭素数6~18のアリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などが挙げられる。炭素数3~12の複素環残基としては、フラン基、チオフェン基、ピロール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、イソオキサゾール基、オキサゾール基、フラザン基、イソチアゾール基、チアゾール基、ピリジン基、ピリミジン基、ピラジン基、オキサジン基、チアジン基、ベンゾフラン基、チオナフテン基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、キノリン基、イソキノリン基、キノキサリン基、キナゾリン基、フタラジン基、アクリジン基、フェナジン基、チアントレン基などが挙げられる。この複素環残基のうち、XおよびYの少なくとも一方がヘテロ原子(N, S, O)を含むものであることが好ましい。

【0016】上記の炭素数6~18のアリール基および炭素数3~12の複素環残基は、環に置換基を有するものでも有しないものでもよい。置換基を有する場合の置換基としては、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、メチルチオ基、エチルチオ基、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨ素)、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、イソペントキシ基、tert-ペント

キシル基、ネオペントキシ基、ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基などの炭素数1~6のアルコキシ基；フェノキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基などの炭素数1~6のアルコキシカルボニル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ(n-ブチル)アミノ基、ジイソブチルアミノ基、ジ(tert-ブチル)アミノ基、ジ(sec-ブチル)アミノ基などの炭素数1~8のジアルキルアミノ基；ジメチレンオキシ基、ジエチレンオキシ基、ジプロピレンオキシ基などの炭素数2~12のジアルキレンオキシ基；メチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基、プロピレンジオキシ基などの炭素数1~6のアルキレンジオキシ基；メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基などの炭素数1~6のアルキレンオキシ基などが挙げられる。

【0014】また上記電子注入性金属とともに用いられるキノキサリン化合物は上記のような一般式(1)で表されるものである。

【0015】ここで一般式(1)のZ中の

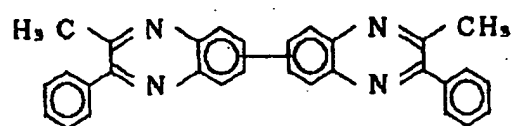
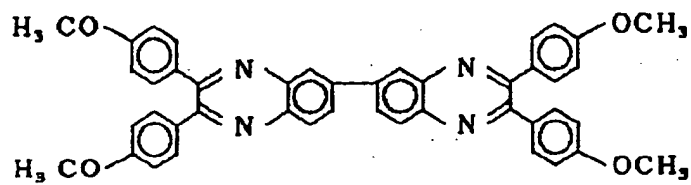
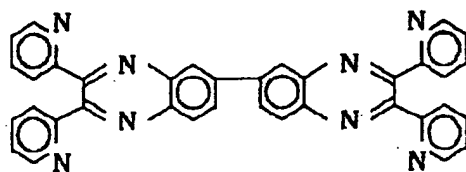
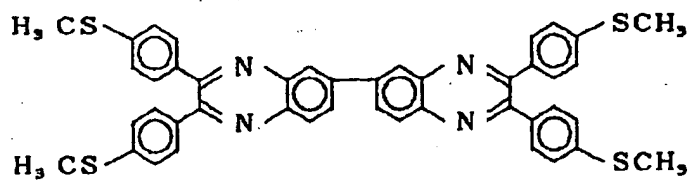


【0017】上記XとYは、置換基間で結合して飽和または不飽和の4~7員環を形成してもよい。さらに、本発明で用いるキノキサリン化合物は、XとYが異なる場合、キノキサリン環の6位と7位の結合位置により6, 6'-体, 6, 7'-体, 7, 7'-体の構造異性体を生じるが、単独の異性体でもそれら異性体の混合物でもよい。

【0018】本発明で用いられる上記一般式(1)で表されるキノキサリン化合物としては以下のものが挙げられる。

【0019】

【化6】

化合物No. 1化合物 No. 2化合物 No. 3化合物 No. 4

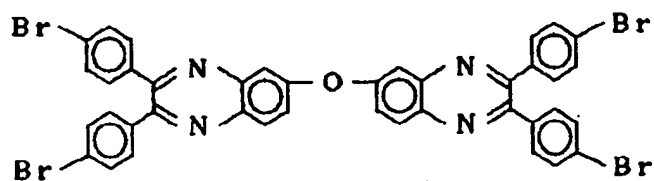
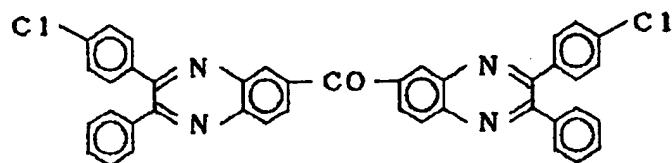
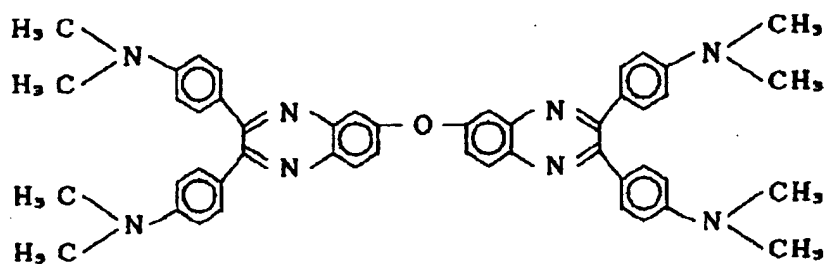
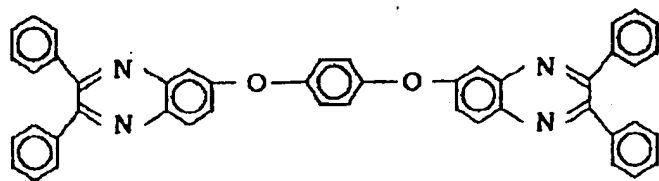
Clc1ccc(cc1)C(=N)C(=N)c2cc3cc(NC(=N)C(=N)c4ccc(Cl)cc4)ccc3cc2

【化8】

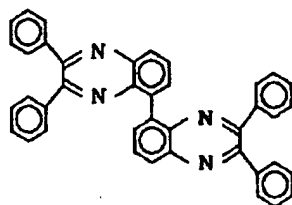
COC(=O)c1ccc(cc1)/C(=N/C2=CC(=CC=C2)-C3=CC(=CC=C3)/C(=N/C4=CC(=CC=C4)C(=O)OC)/C(=O)OC

The chemical structure shows a repeating unit of a polyimide. It consists of a central biphenyl core (two benzene rings connected by a single bond). Each benzene ring of the biphenyl core is connected via an amide linkage (-NH-) to a 4,4'-oxydianiline moiety. The 4,4'-oxydianiline moiety consists of two benzene rings connected by an ether oxygen atom (-O-). Each of these outer benzene rings is connected via an amide linkage (-NH-) to a carbonyl group (C=O). The carbonyl groups are then connected to the next repeating unit, forming a continuous polyimide chain. The structure is shown with four nitrogen atoms (N) and four carbonyl groups (C=O) explicitly labeled.

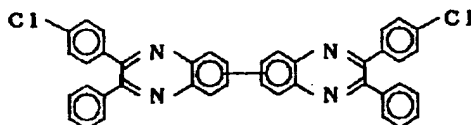
Cc1ccc(cc1)C(=N)C(=N)c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)C(=N)C(=N)c4ccc(cc4)C

化合物 No. 13化合物 No. 14化合物 No. 15化合物 No. 16

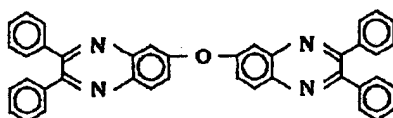
化合物 No. 17



化合物 No. 18



化合物 No. 19



次に電子注入性金属（以下、単に金属という）と上記一般式（I）のキノキサリン化合物（以下、有機物という）とを用いて薄膜電極を形成する方法を説明する。薄膜電極を形成する方法としては、さまざまな方法を用いることが可能であるが、有機EL素子の陰極として使用する際の好ましい陰極形態である均一で緻密な薄膜状態を得るためには、気相からの沈着により薄膜を形成する方法すなわち蒸着法を用いることが好ましい。特に金属が気相になる温度と有機物が気相になる温度が著しく異なるため、金属蒸着源と有機物蒸着源とを分けてそれぞれ同時に沈着する多元同時蒸着法が好ましい。この方法はまた所望の組成を有する陰極を効率よく製造することができる。

【0020】金属と有機物との組成比は、金属に対して有機物が重量比で1/30程度の微量であっても、均質で緻密且つ非常に小さく良好な面抵抗値を保有する金属薄膜を形成することができる。好ましい組成比は、金属に対して有機物が1~10重量%となる範囲であり、この範囲であると特に良好な面抵抗値を保有することができる。上記の1/30程度はモル比に換算すれば1%以下に相当し、極めて少量の有機物で上記の良好な結果を与えていることになる。

【0021】通常有機物は一成分が用いられるが、必要により二成分以上の複数の成分を用いることもできる。また、金属を複数の成分例えばMgとYbなどにすることも可能である。

【0022】実際の蒸着に当たっては、金属蒸着源及び有機蒸着源を、それぞれの蒸気圧が十分に高まる温度に

設定し、金属と有機物が意図する蒸着速度に達したところで蒸着源上にあるシャッターを開き蒸着を開始する。目的の膜厚値に到達したら、シャッターを閉じて成膜を止める。蒸着時の好ましい真空度は 10^{-3} Pa以下であり、基板温度は特に限定されないが、下地の有機層の薄膜性を失わない温度に設定すべきである。有機層の薄膜性は、熔融、結晶化などにより失われることがあるため、基板温度は0℃~100℃が好ましく、室温温度とすることが特に好ましい。なお、有機物の蒸着時には分解温度に達しないように注意すべきである。また、有機物の場合によっては加熱途中でガス放出を行うことがあるが、これは洗浄で使用した残存溶媒であることが多く、分解とは関係ない場合がある。

【0023】陰極の膜厚は好ましくは10~500nmである。極端に薄すぎると（10nm未満）、面抵抗値が上昇し、かつ酸化しやすい。また厚くなりすぎると（500nm超）作製に時間がかかる。特に好ましくは50~300nmである。金属の蒸着速度は、好ましくは0.1~10nm/s、特に好ましくは0.5~5nm/sである。また、金属の中には処理中に脱ガスするものがあるが、この脱ガス組成は、四重極質量分析計によれば、CO、CO₂、H₂O、H₂の吸着ガスであることが判明した。CO、CO₂、H₂Oなどは蒸着中に金属を酸化させるので好ましくないため、あらかじめ金属蒸着源の洗浄、熔融等を行い吸着ガスを除去しておくことが望ましい。有機物の蒸着速度は、好ましくは0.01~2nm/s、特に好ましくは0.05~1nm/sである。

【0024】本発明の有機EL素子における薄膜電極の生成メカニズムを述べれば次の通りである。

【0025】電子注入性金属の好ましい例であるMg, Zn, 希土類(Yb, Eu等)を単独に蒸着した場合、有機EL素子の発光層に用いられる有機薄膜にはほとんど付着せず、電極として適当な金属薄膜が得られない。これは、金属と有機物の表面エネルギーの差が大きいためである。一般に金属の表面エネルギーは大きく、有機物のそれは小さい。しかし、一般式(1)で表されるキノキサリン化合物は表面エネルギーが有機物の中では大きく金属との付着性に優れている。しかもこの有機物はアクセプター性を有するので発光層への電子注入を促進させることができる。したがって電子注入性金属と一般式(1)のキノキサリン化合物との二元蒸着を行うと発光層の有機薄膜の上にも容易に付着し完全な薄膜電極を生成することができる。

【0026】これは金属単独では付着しない表面であっても有機物がまず付着した後、この有機物と金属が付着または結合を行い、薄膜が生成すると推定される。また、金属単独では、凝集し著しく不連続かつ不均一な膜になりやすいが、有機物はこの凝集性を防止し、均一かつ緻密な膜を与える。

【0027】また電子注入性金属とキノキサリン化合物とからなる均一緻密な薄膜は、金属単独膜に比べて著しく酸化されにくい。さらにこの電極作製上の利点として、有機物の蒸着温度が500℃以下であるため、この蒸着源の輻射熱による有機膜(発光層など)の損傷はまったくない。なお、電子注入性金属には、Mg, Yb, Euなど蒸着温度の低いものが存在するため、金属種の選定をすれば有機膜(発光層など)の損傷をほぼ完全に防止できる。

【0028】本発明の有機EL素子の構成は、上述した陰極を備えた点以外は特に限定されるものではない。例えば、有機EL素子の構成としては、①陽極/発光層/陰極、②陽極/正孔注入層/発光層/陰極、③陽極/発光層/電子注入層/陰極、④陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極、などがあるが、本発明の有機EL素子はいかなる構成であってもよい。また、本発明の有機EL素子を製造する場合、陰極以外の材料は特に限定されるものではなく、種々の材料を用いて種々の方法により形成することができる。

【0029】例えば、発光層の材料として使用可能な有機化合物としては、特に限定はないが、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物等を挙げることができる。

【0030】具体的に化合物名を示せば、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものが挙げられる。その代表例としては、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1,

3, 4-チアジアゾール、4, 4'-ビス(5, 7-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4, 4'-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン、2, 5-ビス[5- α , α -ジメチルベンジル-2-ベンゾオキサゾリル]チオフエン、2, 5-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3, 4-ジフェニルチオフエン、2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン、4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル、5-メチル-2-[2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾオキサゾール、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト[1, 2-*d*]オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2, 2'-(*p*-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2-[2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤が挙げられる。さらに、他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ1971, 628~637頁および640頁に列挙されている。

【0031】前記キレート化オキシノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ[f]-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン]等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエビントリジオン等が挙げられる。

【0032】また、前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1, 4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼン等が挙げ

られる。

【0033】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も発光層の材料として用いることができる。その代表例としては、2, 5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2, 5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2, 5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン、2, 5-ビス[2-(1-ピレニル)ビニル]ピラジン等が挙げられる。その他のものとして、例えば欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることもできる。

【0034】さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、およびスチリルベンゼン系化合物等以外に、例えば12-フタロベリノン(J. Appl. Phys., 第27巻, L713(1988年))、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン(以上, Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、ナフタリイミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報)、ピラジリン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチリルアミン誘導体(Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際公開公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物等も、発光層の材料として用いることができる。

【0035】本発明では、特に発光層の材料として、芳香族ジメチリデン系化合物(欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示のもの)を用いることが好ましい。具体例としては、1, 4-フェニレンジメチリデン、4, 4'-フェニレンジメチリデン、2, 5-キシリレンジメチリデン、2, 6-ナフチレンジメチリデン、1, 4-ビフェニレンジメチリデン、1, 4-p-テレフェニレンジメチリデン、9, 10-アントラセンジイルジメチリデン、4, 4'-ビス(2, 2-ジ-*t*-ブチルフェニルビニル)ビフェニル(以下、DTBPVBと略記する)、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(以下、DPVBと略記する)等、およびそれらの誘導体が挙げられる。

【0036】上記材料を用いて発光層を形成する方法と

しては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。また、特開昭57-51781号公報等を開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

【0037】このようにして形成される発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm~5μmの範囲が好ましい。有機EL素子における発光層は、電界印加時に、陽極または正孔注入層から正孔を注入することができ、かつ陰極または電子注入層から電子を注入することができる注入機能、注入された電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能等を有している。なお、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさとの間には違いがあっても構わない。また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、少なくともどちらか一方を移動させることが好ましい。

【0038】陽極の材料としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としてはAu等の金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnO等の誘電性透明材料が挙げられる。陽極は、蒸着法やスパッタ法等の方法で上記材料の薄膜を形成することにより作製することができる。発光層からの発光を陽極より取り出す場合、陽極の透過率は10%より大きいことが望ましい。また、陽極のシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選択される。

【0039】必要に応じて設けられる正孔注入層の材料としては、従来より光導伝材料の正孔注入材料として慣用されているものや有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。正孔注入層の材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいづれかを有するものであり、有機物あるいは無機物のどちらでもよい。

【0040】具体例としては、例えばトリアゾール誘導体(米国特許第3, 112, 197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3, 189, 447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許第3, 615, 402号明細書、同第

3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体(米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリールアミン誘導体(米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3, 526, 501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3, 257, 203号明細書等に開示のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4, 950, 950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)等を挙げることが

できる。

【0041】正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ボルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報等に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物(米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0042】上記ボルフィリン化合物の代表例としては、ボルフィン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィン銅(II)、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィン亜鉛(II)、5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ボルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニンクロリド、フタロシアニン(無金属)、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、Mgフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等があげられる。

【0043】また、前記芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(以下、TPDと略記する)、2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン、4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール等が挙げられる。また、発光

層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物も、正孔注入層の材料として使用することができる。

【0044】正孔注入層は、上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層としての膜厚は特に制限されないが、通常は5 nm～5 μmである。この正孔注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0045】必要に応じて設けられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0046】具体例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同63-104061号公報等に掲載されているアントラキノジメタン誘導体、Polymer Preprints, Japan Vol. 37, No. 3 (1988) p. 681等に記載されているジフェニルキノ誘導体、チオピランジオキソ誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、Japanese Journal of Applied Physics, 27, L 269 (1988)、特開昭60-69657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報等に掲載されているフレオレニリデンメタン誘導体、特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報等に掲載されているアントラキノジメタン誘導体およびアントロン誘導体、Appl. Phys. Lett., 5, 15, 1489や前述の第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体、特開昭59-194393号公報に掲載されている一連の電子伝達性化合物等が挙げられる。なお、特開昭59-194393号公報では前記電子伝達性化合物を発光層の材料として開示しているが、本発明者らの検討によれば、電子注入層の材料としても用いることができることが明らかとなった。

【0047】また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、具体的にはトリス(8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム等、これらの金属錯体の中心金属がIn, Mg, Cu, Ca, Sn、またはPbに置き代わった金属錯体等も電子注入層の材料として用いることができる。その他に、メタルフリーあるいはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基、スルホン基等で置換されているものも望ましい。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電

子注入層の材料として用いることができる。

【0048】電子注入層は、上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。電子注入層としての膜厚は特に制限されないが、通常は5 nm～5 μmである。この電子注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0049】なお正孔注入層の材料としては、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物からなる正孔注入輸送材料を用いることもでき、電子注入層の材料としては、n型-Si、n型-SiC等の無機化合物からなる電子注入輸送材料を用いることもできる。正孔注入層用の無機材料および電子注入層用の無機材料の具体例としては、国際公開公報WO90/05998に開示されている無機半導体が挙げられる。

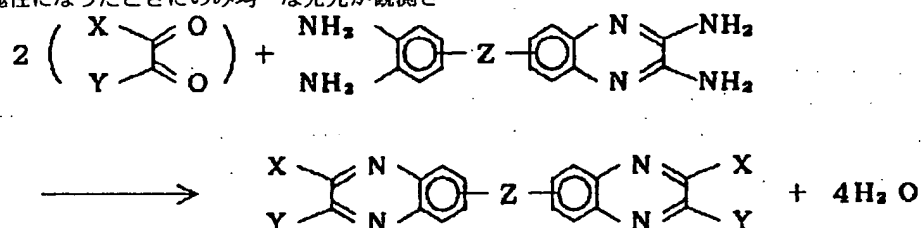
【0050】以上例示した材料および方法により発光層、陽極、必要に応じての正孔注入層、および必要に応じての電子注入層を形成し、前述した方法により陰電極を形成することにより製造することができる本発明の有機EL素子は、前述したようにいかなる構成であってもよいが、以下に、基板上に陽極/正孔注入層/発光層/陰極が順次設けられた構成の有機EL素子を製造する場合の一例を簡単に説明する。

【0051】まず適当な基板上に、陽極材料からなる薄膜を1 μm以下、好ましくは10～200 nmの範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して、陽極を作製する。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物(正孔注入層の材料)、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度50～450℃、真空度 10^{-5} ～ 10^{-3} Pa、蒸着速度0.01～50 nm/sec、基板温度-50～300℃、膜厚5 nm～5 μmの範囲で適宜選択することが好ましい。

【0052】次にこの正孔注入層上に、発光層を設ける。発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法等の方法により有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法により形成することが望ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合その蒸着条件は、使用する化合物により異なるが一般に上記正孔注入層と同じような条件範囲の中から選択することができ

る。

【0053】次に発光層の上に陰極を設け、これにより目的とする有機EL素子を得るが、この陰極の形成方法は上述したとおりであるので、ここではその説明を省略する。なお、本発明の有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして5～40Vの電圧を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加した場合には、陽極が+、陰極が-の極性になったときのみ均一な発光が観測さ



具体的には、 α -ジケトンおよび α -フェニレンジアミン誘導体をクロロホルム、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコールなど）または酢酸などの溶媒中で攪拌または加熱攪拌するか、無溶媒のまま200℃前後で加熱攪拌する。この反応時間は0.1～20時間が好ましい。この反応でXとYが異なる場合、キノキサリン環同士の結合位置に

れる。印加する交流の波形は任意でよい。

【0054】ここで、本発明の特徴である一般式(1)で表わされるキノキサリン化合物の合成方法について簡単に触れておく。なお、本発明で用いるキノキサリン化合物の合成方法は、下記方法に限定されるものではない。

【0055】一般式(1)のキノキサリン化合物の合成方法は、下記合成スキームによる。

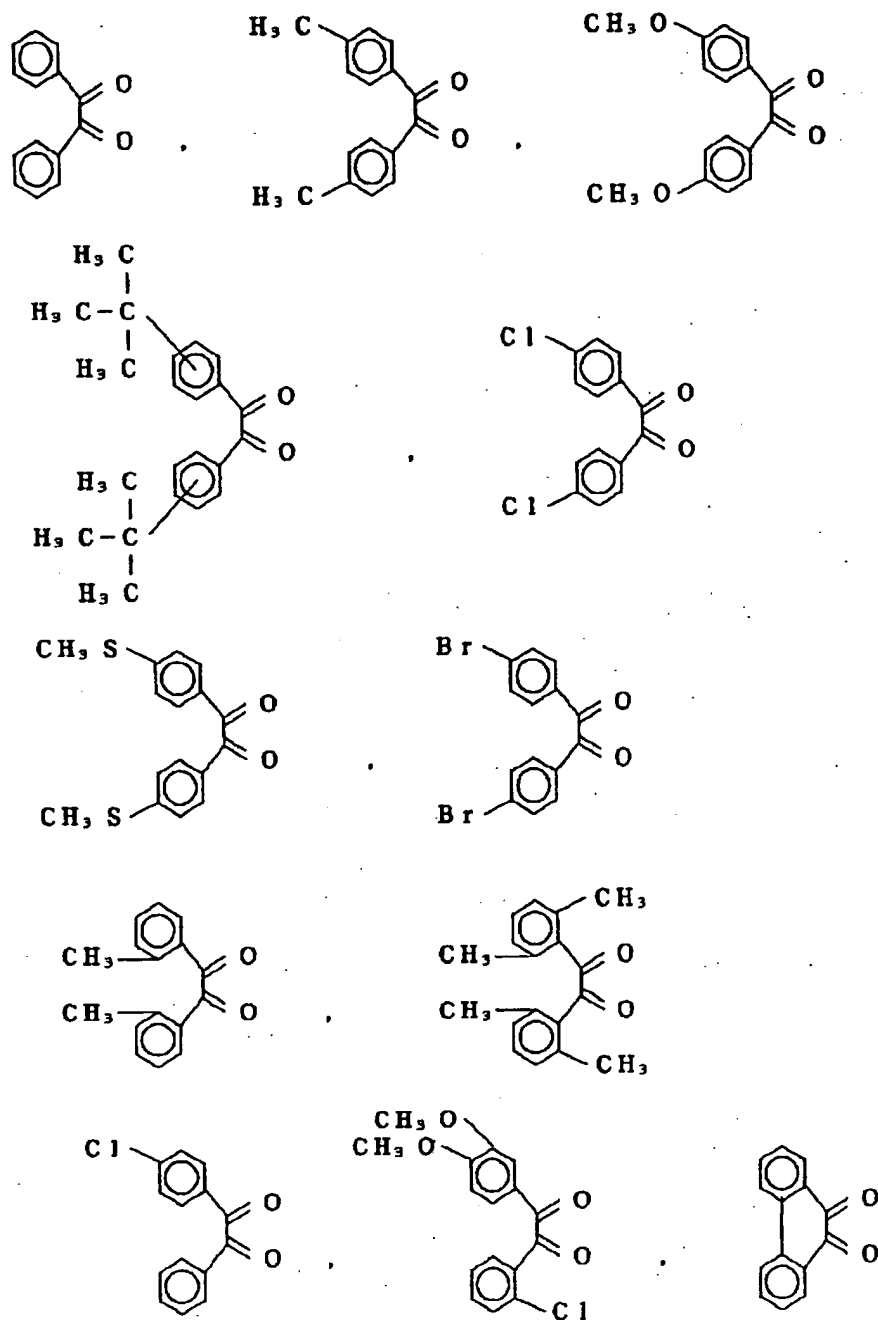
【化11】

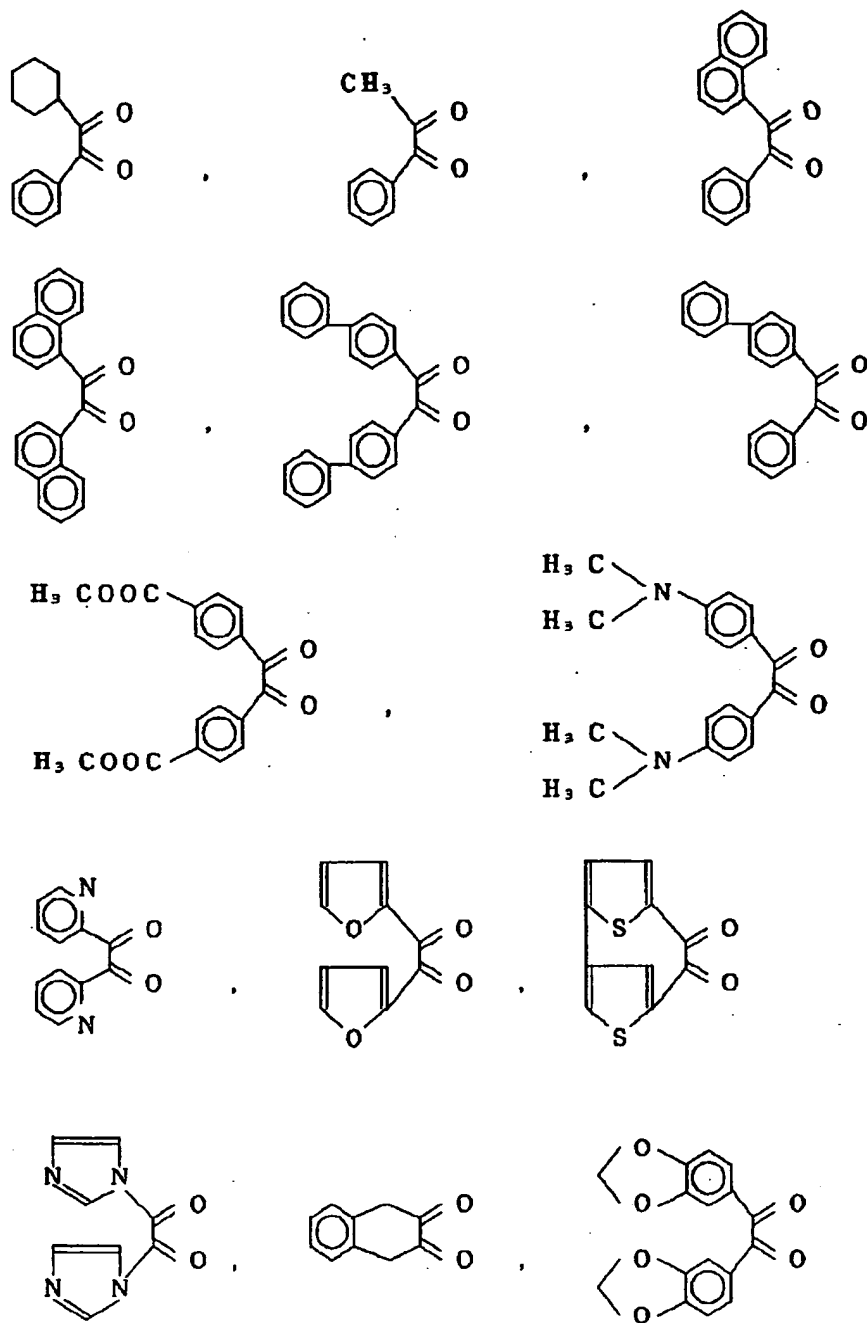
より、6, 6'-体、6, 7'-体、7, 7'-体の構造異性体の混合物を生じる。

【0056】ここで用いるジケトンとしては、以下のものが挙げられる。

【0057】

【化12】



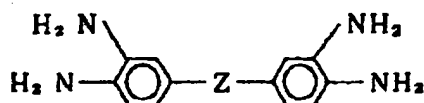
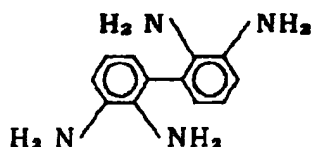
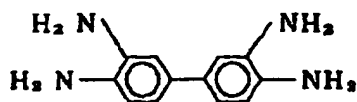


が挙げられる。

【0058】また、*o*-フェニレンジアミン誘導体とし

ては、

【化14】



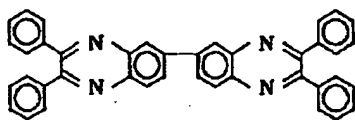
(式中、Zは前記と同じである。)などが挙げられる。

【0059】

【実施例】キノキサリン化合物の合成例および有機EL素子の実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。

【0060】合成例1

【化15】

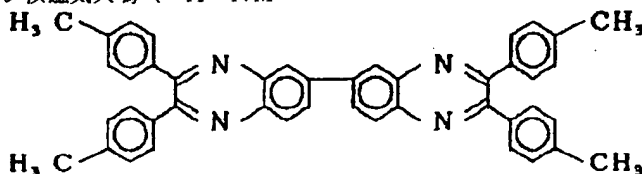


2, 2', 3, 3'-テトラフェニル-6, 6'-ジキノキサリン (化合物No. 11) の合成

3, 3'-ジアミノベンジン 2.14 g (0.01 モル) とベンジル 4.2 g (0.02 モル) をクロロホルム中で8時間還流し、溶媒を濾別して黄土色粉末を得た。さらに、トルエンより再沈澱させて淡黄色粉末 5.0 g (収率: 89% (0.0089 モル)) を得た。この淡黄色粉末の融点は 312℃ であった。

【0061】得られた淡黄色粉末の質量分析の結果、 $m/z = 562$ (M^+) であった。

【0062】また、プロトン核磁気共鳴 (^1H-NM



2, 2', 3, 3'-テトラ (p-トリル) -6, 6'-ジキノキサリン (化合物No. 12) の合成

n-ブタノール 40 ミリリットルおよび酢酸 20 ミリリットルの混合溶液に 3, 3'-ジアミノベンジン 2.14 g (0.01 モル) を溶かし、次いで酢酸 20 ミリリットルに 4, 4'-ジメチルベンジル 4.8 g (0.02 モル) を溶かした温溶液を加え 4 時間、80℃ で攪拌した。放冷後、生成した黄土色粉末を吸引濾過した。この黄土色粉末を、冷エタノールで洗浄して淡黄色粉末 5.0 g (収率: 95% (0.0095 モル)) を得

R, 基準: テトラメチルシラン (TMS), 溶媒: ジメチルスルホキシド (DMSO), 測定波長: 400 MHz) 測定の結果、

$\delta = 7.35 \sim 7.44$ ppm (m, 12H, フェニル基の 3, 4 位の H)

$\delta = 7.52 \sim 7.57$ ppm (m, 8H, フェニル基の 2 位の H)

$\delta = 8.3$ ppm (d, 2H, キノキサリン環の 8 位の H)

$\delta = 8.45$ ppm (q, 2H, キノキサリン環の 7 位の H)

$\delta = 8.54$ ppm (d, 2H, キノキサリン環の 5 位の H)

であった。

【0063】以上から、目的のキノキサリン化合物 No. 11 が合成されていることが確認された。

【0064】なお、実施例においては上記淡黄色粉末を塩化メチレンを展開溶媒として用い、シリカゲルカラムで分離した精製物を用いた。

【0065】合成例 2

【化16】

た。この淡黄色粉末の融点は 334℃ であった。

【0066】得られた淡黄色粉末の質量分析の結果、 $m/z = 618$ (M^+) であった。

【0067】また、プロトン核磁気共鳴 (^1H-NM

R, 基準: TMS, 溶媒: DMSO, 測定波長: 400 MHz) 測定の結果、

$\delta = 2.35$ ppm (s, 12H, フェニル基の 3 位の H)

$\delta = 6.92 \sim 6.98$ ppm (m, 8H, フェニル基の 3 位の H)

$\delta = 7.46 \sim 7.53$ ppm (m, 8H, フェニル基の2位のH)

$\delta = 8.22$ ppm (d, 2H, キノキサリン環の8位のH)

$\delta = 8.37$ ppm (q, 2H, キノキサリン環の7位のH)

$\delta = 8.55$ ppm (d, 2H, キノキサリン環の5位のH)

であった。

【0068】以上から、目的のキノキサリン化合物No. 12が合成されていることが確認された。

【0069】なお、実施例においては上記淡黄色粉末を塩化メチレンを展開溶媒として用い、シリカゲルカラムで分離した精製物を用いた。

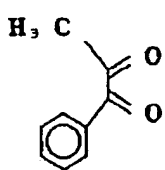
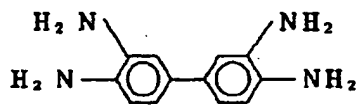
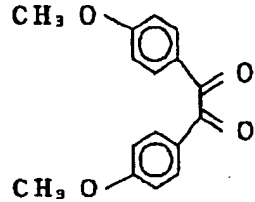
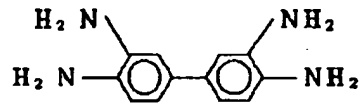
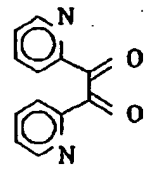
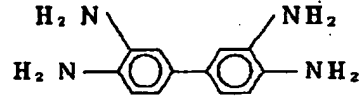
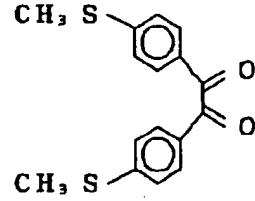
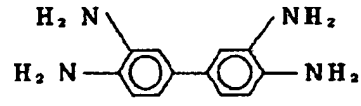
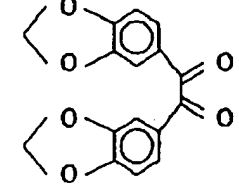
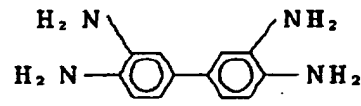
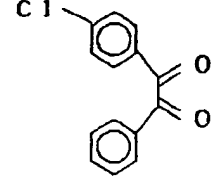
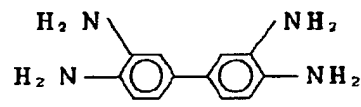
【0070】合成例3～15

表1および表2に示したジケトンおよびテトラアミノ芳香族化合物を用いた以外は、合成例1と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン化合物を表3および表4に示す。

【0071】

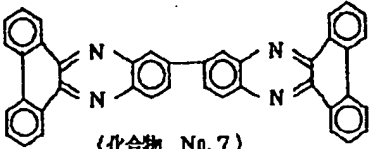

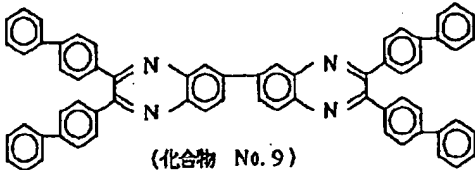
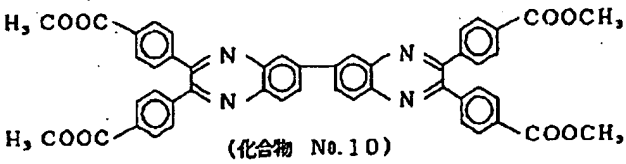
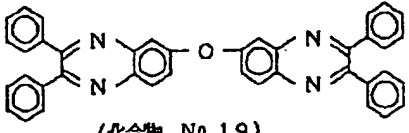
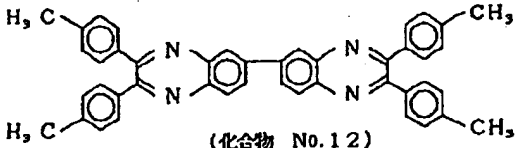
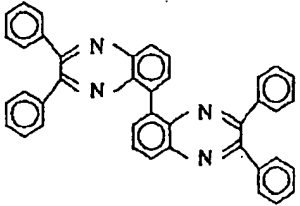
【表1】

表 1

	ジケトン	フェニレンジアミン誘導体
合成例 3		
合成例 4		
合成例 5		
合成例 6		
合成例 7		
合成例 8		

【表2】

表 4

	キノキサリン化合物
合成例9	 (化合物 No. 7)
合成例10	 (化合物 No. 8)
合成例11	 (化合物 No. 9)
合成例12	 (化合物 No. 10)
合成例13	 (化合物 No. 19)
合成例14	 (化合物 No. 12)
合成例15	 (化合物 No. 17)

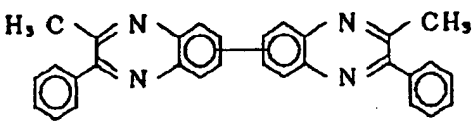
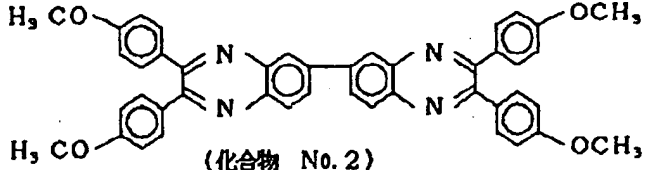
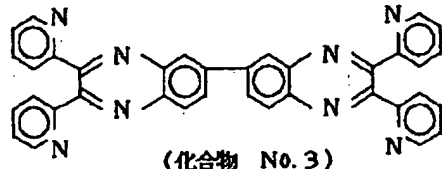
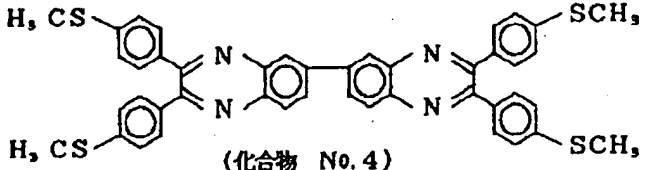
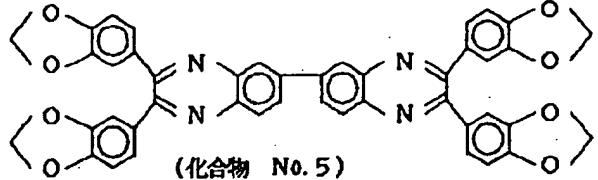
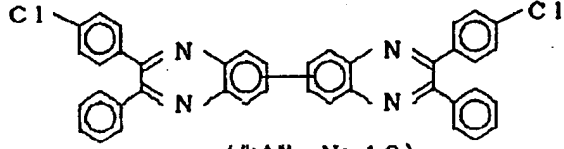
実施例1

膜厚100nmのITO透明電極が設けられているガラス基板(25mm×75mm×1.1mm:HOYA(株)製)を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄したのち、純水で5分間洗浄し、最後に再びイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した。この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥し、市販の真空蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基

板ホルダーに固定した。

【0072】モリブデン製抵抗加熱ボートにN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフエニル)(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPD)200mgを入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに、4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)200mgを入れ、真空蒸着装置に取りつけた。

表 3

	キノキサリン化合物
合成例 3	 <p>6,6':6,7':7,7'-キノキサリン化合物の混合物</p> <p>(化合物 No. 1)</p>
合成例 4	 <p>(化合物 No. 2)</p>
合成例 5	 <p>(化合物 No. 3)</p>
合成例 6	 <p>(化合物 No. 4)</p>
合成例 7	 <p>(化合物 No. 5)</p>
合成例 8	 <p>(化合物 No. 18)</p>

[表 4]

表 2

	ジケトン	フェニレンジアミン誘導体
合成例 9		
合成例 10		
合成例 11		
合成例 12		
合成例 13		
合成例 14		
合成例 15		

【表 3】

【0073】 先ず、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、TPDの入った前記加熱ポートに通電し、215～220℃まで加熱して、蒸着速度0.1～0.3 nm/sで透明支持基板に蒸着し、膜厚60 nmの正孔注入層を設けた。このときの基板温度は室温であった。

【0074】 次いで、DPVBiの入った前記加熱ポートに通電して230℃まで加熱して、蒸着速度0.1～0.2 nm/sで上記正孔注入層上に蒸着し、膜厚40 nmの発光層を設けた。

【0075】 次に、真空槽を開けて、正孔注入層と発光層を設けた基板を取り出して、発光層上にステンレス鋼製のマスクを設置した。モリブデン製抵抗加熱ポートには、合成例1で得られたキノキサリン化合物No. 11を200 mg入れて真空槽に装着した。一方、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにはMgリボン1 gを入れて真空槽に装着した。再度真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、キノキサリン化合物が入っているポートを314℃に通電加熱して、蒸着速度0.1 nm/sでキノキサリン化合物を蒸着すると共に、同時にMgの入っているポートを加熱し蒸着速度2.5 nm/sでMgを蒸着し、Mgとキノキサリン化合物からなる、膜厚200 nmの陰極を形成することにより、目的とする有機EL素子を作製した。

【0076】 得られた有機EL素子における陰極の発光層への付着性は良好であった。この有機EL素子のITO電極を陽極、Mgとキノキサリン化合物からなる対向電極を陰極として、直流5ボルトの低電圧を印加したところ電流密度0.7 mA/cm²の電流が流れ、青色の発光が得られた。この発光は均一であり、発光輝度は18 cd/m²、発光効率1.62ルーメン(lm)/W

であった。

【0077】 また空気中で3日間の放置後も発光効率の低下は認められなかった。

【0078】 実施例2～7

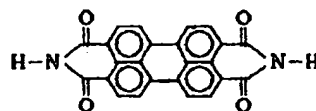
キノキサリン化合物No. 11の代りに表5に示したキノキサリン化合物を用いたこと及びその蒸着温度を表5に示した温度にしたこと以外は実施例1と同様に有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子の評価結果を表5に示す。

【0079】 比較例1

陰極をMg（蒸着速度2.5 nm/s）とAg（蒸着速度0.1 nm/s）の二元蒸着により形成した以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子の評価結果を表5に示す。

【0080】 比較例2

キノキサリン化合物No. 11の代りにトリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）（蒸着温度280℃）を用いた以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子の評価結果を表5に示す。比較例3キノキサリン化合物No. 11の代りに式【化17】



で示されるペチレン誘導体（PTDI）を用いた以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子の評価結果を表5に示す。

【0081】

【表5】

表 5

実施例／比較例	Mgと共に陰極を構成する材料 (1)	(1)の蒸着温度 (°C)	作製時の陰極の付着性	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	発光効率 (lm/W)	経時安定性 ③
実施例 1	化合物 No.11	314	良好	5	0.7	18	1.62	○
実施例 2	化合物 No.1	243	良好	5	1.0	30	1.88	○
実施例 3	化合物 No.12	330	良好	5	0.9	23	1.57	○
実施例 4	化合物 No.3	348	良好	5	0.8	20	1.55	○
実施例 5	化合物 No.2	333	良好	5	1.2	32	1.68	○
実施例 6	化合物 No.9	393	良好	5	1.1	24	1.34	○
実施例 7	化合物 No.17	280	良好	5	1.0	26	1.63	○
比較例 1	Ag	測定せず	良好	8	12.2	45	0.1	○
比較例 2	Alq ①	280	良好	10	6.7	230	1.1	×
比較例 3	PTDI ②	測定せず	良好	9.5	4.8	110	0.8	×

① Alq-トリス(8-キノリノール)アルミニウム

② PTDI-ペリレン誘導体

③ 経時安定性の評価のうち、○は3日間空中放置後、発光効率の低下がないことを、×は3日間空中放置後、発光効率が著しく低下したことを示す。

表5より、Mgとキノキサリン化合物からなる陰極を用いた実施例1～7の有機EL素子は、下地の発光層との陰極の付着性が良好である。また発光効率が1.34～1.88ルーメン (lm) /Wと極めて高く、発光も均一であった。さらに3日間空中放置後も発光効率の低下がなく経時安定性に優れている。

【0082】これに対してMg-Ag陰極を用いた比較例1の有機EL素子は、発光効率が0.1ルーメン (lm) /Wと極めて低い。またMg-Alq陰極を用いた比較例2の有機EL素子は発光効率が1.1ルーメン (lm) /Wと低く、経時安定性も劣っていた。さらに

Mg-PTDI陰極を用いた比較例3の有機EL素子も発光効率が0.8ルーメン (lm) /Wと低く、経時安定性も劣っていた。

【0083】

【発明の効果】以上の如く、本発明の有機EL素子は、高発光効率、均一発光性、経時安定性を有するものである。

【0084】したがって、本発明の有機EL素子は、エレクトロニクス、表示素子などの分野において有効に利用することができる。